

УДК 535.37+548.571

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ $\text{Mn}^{2+}$ В $\text{CaF}_2$

*В.Д. Щербаков*

### Аннотация

Изучены спектры возбуждения и люминесценции концентрационной серии кристаллов  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  ( $C_{\text{Mn}} = 0.001 \div 10\%$ ), а также времена жизни. Обнаружена многоцентровость ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ . Ионы марганца образуют центры тригональной симметрии и обменно-связанные пары  $\text{Mn-Mn}$ , связанные осью второго порядка. Модель для тригональных центров представляет вакансию фтора в ближайшем окружении иона  $\text{Mn}^{2+}$ . Основными причинами многоцентровости при гомовалентном замещении  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  являются сильная деформация локальной структуры вокруг примеси из-за большой разницы в ионных радиусах  $\text{Mn}^{2+}$  (0.80 Å),  $\text{Ca}^{2+}$  (1.10 Å) и воздействие на нее стрикции обменно-связанных пар. Показана важность использования при расчетах в схеме теории кристаллического поля поправок Триса–Рака  $\alpha$  и  $\beta$ .

**Ключевые слова:** люминесценция, флюорит, ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , кристаллическая структура, дефекты.

---

### Введение

Кристаллофосфор  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  более 40 лет остается объектом разносторонних исследований. Одной из основных причин такого положения является важность материала в термолюминесцентной дозиметрии (ТЛД). Длительное и широкое практическое применение  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  в этой области до сих пор не сопровождается, однако, ясным пониманием механизмов термолюминесценции, образования дефектов и их стабильности при высокой температуре [1, 2], что мешает устранению недостатков ТЛД-дозиметров [3] и обуславливает так называемую проблему нулевой дозы [2]. Эти проблемы стимулировали появление работ, посвященных оптической спектроскопии  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ , согласно которым люминесценция ионов марганца вызвана переходом  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$  кубического центра и находится в диапазоне 480 ÷ 510 нм, причем величина кристаллического поля  $Dq = 425 \text{ см}^{-1}$  [1, 4, 5] аномально низка для иона в кубическом окружении. Другие авторы, исследуя полосы переноса заряда, нашли  $Dq = 810 \text{ см}^{-1}$  [6], что по схеме Оргела или Танабе–Сугано должно соответствовать излучению в красной области спектра. Кроме того, по мнению Таращана, зеленая люминесценция  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  обусловлена переходом  ${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ , а не  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$  [7]. Помимо предполагаемого кубического центра, в кристаллах обнаружена также люминесценция пар  $\text{Mn}^{2+}\text{--Mn}^{2+}$  [8], которые были ранее установлены Гарифуллиной и Степановым методом ЭПР [9]. Видно, что интерпретация оптических переходов двухвалентного иона марганца неоднозначна. Для устранения неопределенности требуется дальнейшее изучение кристаллов ряда флюорита, активированных  $\text{Mn}^{2+}$ , и особенно  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ . Противоречия в интерпретации оптических спектров системы не могут быть разрешены на основе малочисленных и разрозненных экспериментальных данных. Недостаточная изученность необлученных кристаллов  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$

является также причиной проблем, возникающих у исследователей термолюминесценции. С целью устранения неопределенности в интерпретации оптических переходов  $\text{Mn}^{2+}$  было предпринято систематическое изучение люминесценции и спектров возбуждения концентрационной серии кристаллов  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  ( $C_{\text{Mn}} = 0.001 \div 10\%$ ), а также времен жизни при 77 К. Основной задачей настоящей работы являлось обнаружение в спектрах фотолюминесценции проявлений многоцентровости  $\text{Mn}^{2+}$ , выяснение ее происхождения, сравнение полученных результатов с известными для  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  и других членов гомологического ряда флюорита.

## 1. Экспериментальная процедура

Все образцы, использованные в настоящей работе, получены методом Бриджмена во фторирующей атмосфере с добавкой марганца в виде  $\text{MnF}_2$ . Эксперименты проводились на установке, собранной на базе монохроматоров МДР-2 и МДР-23. Управление спектрометром осуществлялось с помощью персонального компьютера. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа ДКСЭЛ-1000, а в качестве фотоприемников применялись фотоумножители ФЭУ-106 и ФЭУ-62. Запись спектров стационарной и стробоскопически возбуждаемой (время задержки 1 мс) люминесценции производилась в области  $400 \div 1000$  нм. При регистрации спектров возбуждения люминесценции полоса излучения выделялась фильтром или монохроматором. Эксперименты проводились при  $T = 300$  и 77 К. Кинетические измерения выполнены методом, предложенным в работе [10].

## 2. Экспериментальные результаты

Спектры люминесценции концентрационной серии образцов  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  ( $C_{\text{Mn}} = 0.034 \div 10\%$ ) при стробоскопическом наблюдении представлены широкой полосой, максимум которой при 77 К меняет положение в пределах  $503 \div 522$  нм, а при 300 К – от 500 до 511 нм. Подобное смещение наблюдалось в спектрах как фотолюминесценции [2], так и рентгенолюминесценции  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  [4]. В связи с этим в последней работе было сделано предположение о том, что увеличение концентрации марганца приводит к изменению его локального окружения, проявляющегося в увеличении параметра кристаллического поля  $Dq$  и, следовательно, в длинноволновом смещении полосы излучения. Анализ изменений разности положений полос излучения при 77 и 300 К в зависимости от концентрации примеси марганца показал, что особенно сильное смещение полосы люминесценции происходит в диапазоне концентраций  $C_{\text{Mn}} = 1 \div 10\%$  (рис. 1), то есть в области концентраций  $\text{Mn}^{2+}$ , используемых в ТЛД ( $\text{CaF}_2 : 3\% \text{Mn}^{2+}$ ), и связано с ее неэлементарностью.

Обнаружено, что излучение  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$  при  $C_{\text{Mn}} = 0.03 \div 1\%$  происходит в полосах с максимумами примерно при 500 и  $525 \div 530$  нм, а при  $C_{\text{Mn}} = 10\%$  оно дополняется полосой 550  $\div$  560 нм. При комнатной температуре они смещены в коротковолновую область спектра (область А на рис. 2).

Рис. 2 иллюстрирует изменение относительной интенсивности полос в зависимости от концентрации примеси марганца. Кроме этого, возбуждение кристалла  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  различными частями спектра излучения ксеноновой лампы показывает, что его люминесценция, помимо перечисленных выше полос, представлена также полосой 470 нм, интенсивность которой очень мала по сравнению с остальными (рис. 3). Исходя из температурного и концентрационного смещения максимумов полос, связываем эти полосы с люминесценцией четырех одиночных центров  $\text{Mn}^{2+}$ , спектры возбуждения (СВ) и люминесценции которых, за исключением центра, излучающего в полосе 470 нм, представлены на рис. 4. Необходимо подчеркнуть, что они подобны СВ, приведенным для  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  [11] и  $\text{SrF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  [12],

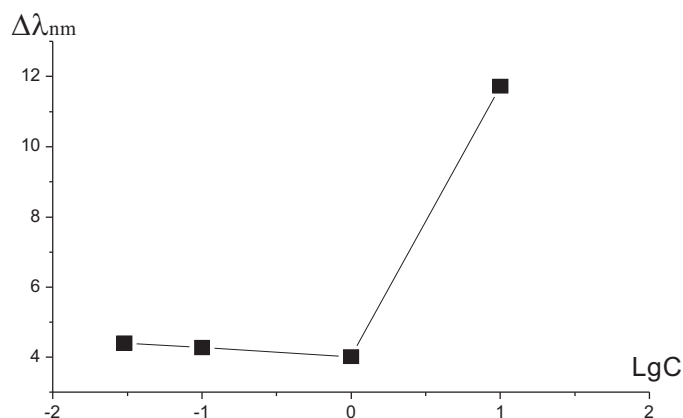


Рис. 1. Разность положений максимумов полос в спектрах излучения  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  при 77 и 300 К как функция концентрации ионов марганца

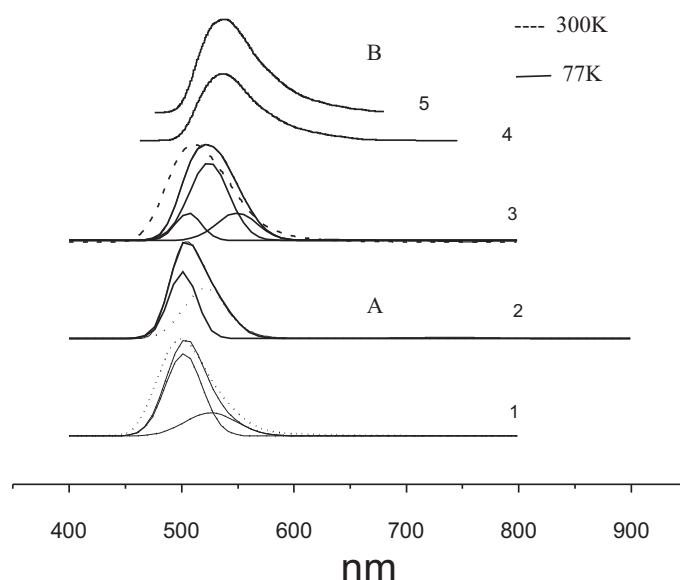


Рис. 2. Область А – спектры люминесценции  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ , стробоскопическая регистрация: 1 –  $C_{\text{Mn}} = 0.03\%$ , 2 –  $C_{\text{Mn}} = 1\%$ , 3 –  $C_{\text{Mn}} = 10\%$ . Область В – спектры стационарной люминесценции при возбуждении в области  $380 \div 440$  нм: 4 –  $C_{\text{Mn}} = 0.03\%$ , 5 –  $C_{\text{Mn}} = 1\%$

спектру поглощения  $\text{CaF}_2:3\% \text{Mn}^{2+}$  [1] и находятся с ними в одном спектральном диапазоне. Сравнение спектров возбуждения люминесценции в полосах 500,  $525 \div 530$  и  $550 \div 560$  нм с соответствующим спектром  $\text{MnF}_2$  (кривая 1 на рис. 4) также позволяет идентифицировать наблюдаемые СВ полосы как принадлежащие одиночным центрам  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}_1$ ,  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Mn}_3$  соответственно. Анализ фрагментов спектров возбуждения в области  $420 \div 500$  нм показывает, что для центров  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Mn}_3$  они представляют суперпозицию полос 440, 448, 460 нм, причем первая из них, приведенная в работе [1] как переход  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$  в  $\text{CaF}_2:3\% \text{Mn}^{2+}$ , является единственной в этой части СВ центра  $\text{Mn}_1$  (рис. 5). Это позволяет приписать полосу 440 нм центру  $\text{Mn}_1$ , а полосы 448, 460 нм – соответственно центрам  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Mn}_3$ . Кристаллическим полем наиболее слабо расщепляются или смещаются

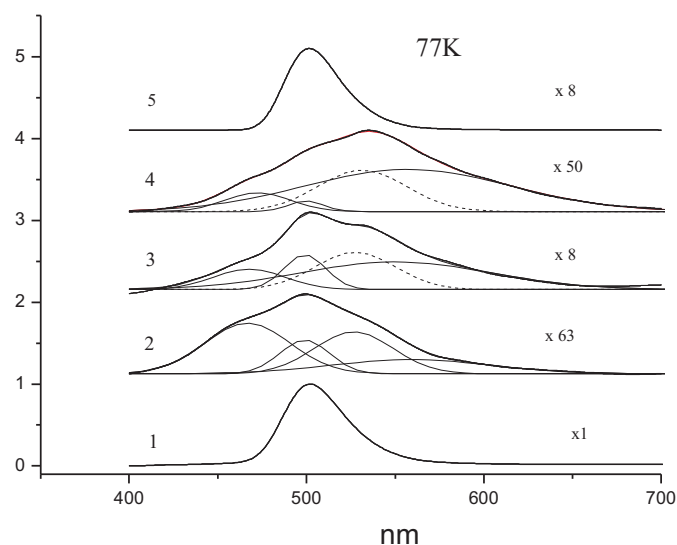


Рис. 3. Люминесценция кристалла  $\text{CaF}_2 : 1\% \text{Mn}^{2+}$  при возбуждении различными частями спектра излучения ксеноновой лампы ДКСЭЛ-1000: 1 – возбуждение всем спектром, 2 –  $\lambda = 300$  нм, 3 –  $\lambda = 340$  нм, 4 –  $\lambda = 360$  нм, 5 –  $\lambda = 400$  нм

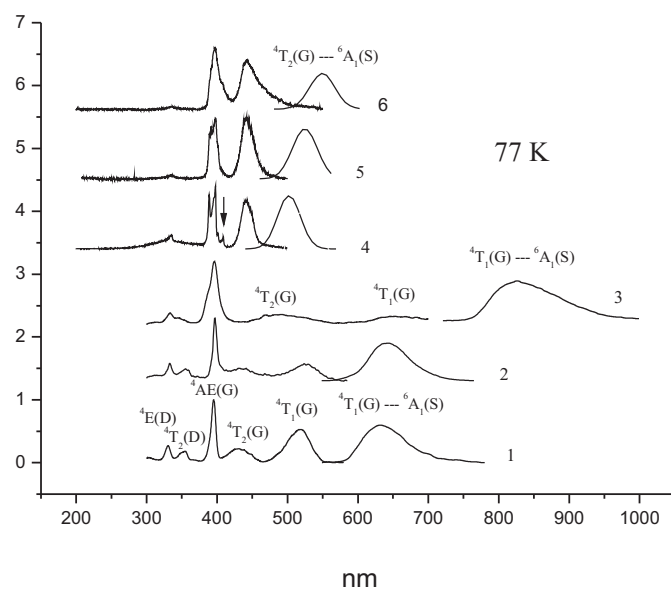


Рис. 4. Спектры возбуждения (сплошные линии), люминесценции (пунктирные)  $\text{MnF}_2$  (1),  $\text{CaMnF}_4$  (2),  $\text{PbF}_2$  (3) и  $\text{CaF}_2$  (4 –  $\lambda = 506$  нм, 5 –  $\lambda = 525$  нм, 6 –  $\lambda = 550$  нм)

уровни  ${}^4AE(G)$  и  ${}^6A_1(S)$  иона  $\text{Mn}^{2+}$ , переходы между которыми дают самую узкую интенсивную линию в спектрах возбуждения и поглощения [13]. Ее смещение для кристаллов, отличающихся лигандами и расстоянием металл-лиганд, не превышает нескольких сотен  $\text{см}^{-1}$ , а в кристаллах гомологического ряда фторперовскитов и  $100 \text{ см}^{-1}$  [14]. С другой стороны, кристаллическое поле сильно воздействует на триплетные состояния  ${}^4T_1(G)$ ,  ${}^4T_2(G)$ , вследствие чего смещения широких полос, обусловленные переходами  ${}^4T_1$ ,  ${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ , составляют, как

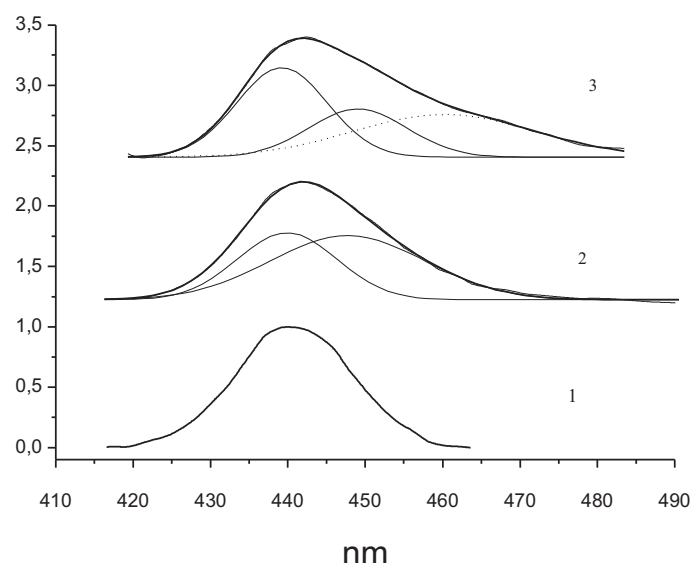


Рис. 5. Фрагменты спектров возбуждения  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$  на переходе  ${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ : 1 –  $\lambda = 506$  нм, 2 –  $\lambda = 525$  нм, 3 –  $\lambda = 550$  нм

правило, несколько тысяч  $\text{см}^{-1}$ . Например, из сравнения переходов в  $\text{PbF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{MnF}_2$  следует, что они равны 4200 и 2800  $\text{см}^{-1}$ , а расстояния между уровнями  ${}^4AE(G)$  и ближайшим к нему  ${}^4T_2(G)$  – 4760 и 2000  $\text{см}^{-1}$ . Уровень  ${}^4T_1(G)$  при этом отстоит от  ${}^4AE(G)$  на 10000 и 6000  $\text{см}^{-1}$  соответственно, причем расстояние между уровнями  ${}^4AE(G)$  в  $\text{PbF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{MnF}_2$  составляет  $60 \div 70$   $\text{см}^{-1}$  [15]. С учетом изложенного идентификация переходов центров марганца проводилась путем сравнения их СВ с широко известным спектром возбуждения  $\text{MnF}_2$  и спектром возбуждения  $\text{PbF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  [15] – одного из членов гомологического ряда флюорита (кривые 1, 3 на рис. 4). Сканирование с высоким разрешением показывает (см. рис. 6), что каждая из линий 401, 407 нм в СВ полос 500 нм (центр  $\text{Mn}_1$ ), 525  $\div$  530 нм (центр  $\text{Mn}_2$ ), 550  $\div$  560 нм (центр  $\text{Mn}_3$ ) (помечены стрелками вниз) (рис. 7) представляет набор из четырех, расстояния между которыми (в  $\text{см}^{-1}$ ) подчиняются соотношению 3.78:3.04:2.18 и 4.03:2.95:2.05, очень близкому к 4:3:2, вытекающему из анализа перехода для обменно-связанных пар ионов  $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$  в модели Гайзенберга – Дирака – Ван Флека (ГДВФ) [16]. Это позволило идентифицировать линии перехода как указано на рис. 6. Цифры 1, 2, 3, 4 соответствуют переходам между компонентами мультиплетов с  $S$ , равными 1, 2, 3, 4. Линия 407 нм, отстоящая на 750  $\text{см}^{-1}$  от перехода  ${}^4AE(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$   $\text{MnF}_2$ , как и линия 401 нм [8], (помечены стрелками вниз) принадлежит переходу  ${}^6A^6A \rightarrow {}^6A^4E$  обменно-связанных пар. Этому же переходу принадлежит и линия 398 нм. Остальные, помеченные вертикальными линиями, принадлежат переходам  ${}^6A^6A \rightarrow {}^6A^4A$  пар, поскольку они смещены в сторону меньших длин волн относительно уровня  ${}^4AE(G)$  одиночного иона  $\text{Mn}^{2+}$  [17]. Из набора линий в СВ полос 500, 525  $\div$  530, 550  $\div$  560 нм только линии 396.5, 395, 393 нм (помечены стрелками вверх на рис. 7), отстоящие на  $30 \div 20$   $\text{см}^{-1}$  от перехода  ${}^4AE(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$  в  $\text{PbF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{MnF}_2$ , принадлежат центрам  $\text{Mn}_{1-3}$ , поскольку другие сильнее смещены относительно этого перехода (на  $190 \div 750$   $\text{см}^{-1}$ ). Результаты идентификации спектров возбуждения и люминесценции приведены в табл. 1, из которой следует, что излучение происходит с уровня  ${}^4T_2(G)$ .

Табл. 1

Оптические свойства центров  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  (77 K)

$\text{Mn}_1$			
Терм	$\Theta, \text{см}^{-1}$	$P, \text{см}^{-1}$	
${}^4T_1(G)$		17960	Излучение
${}^4T_2(G)$	22730	22640	
${}^4AE(G)$	25220	25220	
${}^4T_2(D)$	27720	27733	
${}^4E(D)$	29730	29730	${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$
${}^4T_1(P)$	32720	32700	$\nu = 19960 \text{ см}^{-1}$
${}^4A_2(F)$	39950	40130	
${}^4T_1(F)$	41320	41310	
${}^4T_2(F)$	44720	44720	
	$\alpha = 96 \text{ см}^{-1}$	$\beta = -163 \text{ см}^{-1}$	
	$10Dq = 8430 \text{ см}^{-1}$	$B = 837 \text{ см}^{-1}$	
	$C = 2984 \text{ см}^{-1}$		
$\text{Mn}_2$			
Терм	$\Theta, \text{см}^{-1}$	$P, \text{см}^{-1}$	
${}^4T_1(G)$		17432	Излучение
${}^4T_2(G)$	22320	22310	
${}^4AE(G)$	25330	25330	
${}^4T_2(D)$	27800	27790	
${}^4E(D)$	30040	30040	${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$
${}^4T_1(P)$	33390	33290	$\nu = 19050 \text{ см}^{-1}$
${}^4A_2(F)$	40350	40380	
${}^4T_1(F)$	41730	41780	
${}^4T_2(F)$	45570	45520	
	$\alpha = 94 \text{ см}^{-1}$	$\beta = -160 \text{ см}^{-1}$	
	$Dq = 9140 \text{ см}^{-1}$	$B = -160 \text{ см}^{-1}$	
	$C = 3004 \text{ см}^{-1}$		
$\text{Mn}_3$			
Терм	$\Theta, \text{см}^{-1}$	$P, \text{см}^{-1}$	
${}^4T_1(G)$		16660	Излучение
${}^4T_2(G)$	21740	21760	
${}^4AE(G)$	25440	25440	
${}^4T_2(D)$	27790	27780	
${}^4E(D)$	30040	30040	${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$
${}^4T_1(P)$	39950	33940	$\nu = 18180 \text{ см}^{-1}$
${}^4A_2(F)$	40490	40510	
${}^4T_1(F)$	42290	42310	
${}^4T_2(F)$	46540	46490	
	$\alpha = 95 \text{ см}^{-1}$	$\beta = -161 \text{ см}^{-1}$	
	$10Dq = 10090 \text{ см}^{-1}$	$B = 846 \text{ см}^{-1}$	
	$C = 3017 \text{ см}^{-1}$		

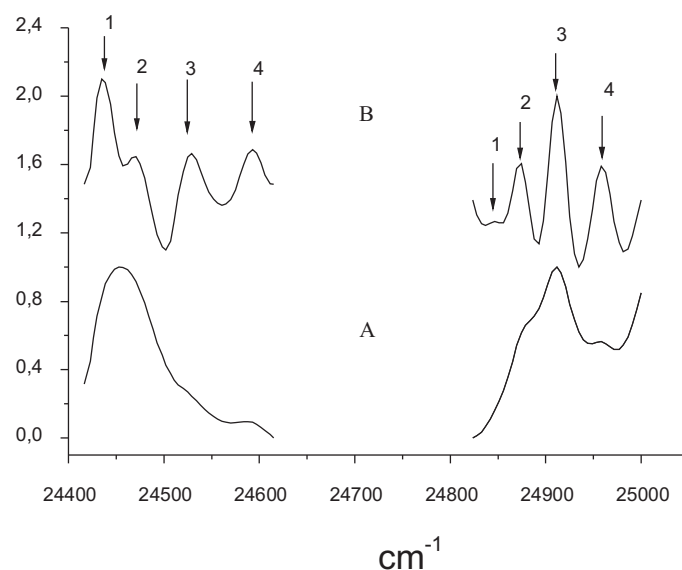


Рис. 6. Область А – спектры двух обменно-связанных пар в диапазоне 400 ÷ 410 нм; область В – вторые производные спектров

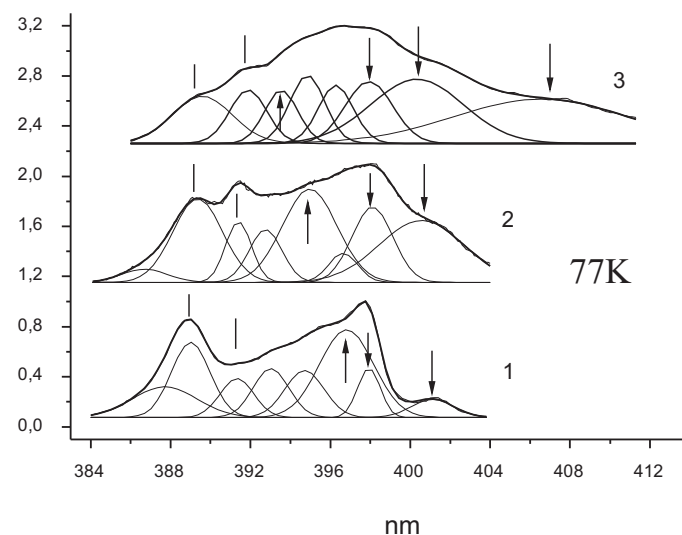


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$  в полосах 500 нм (1), 525 ÷ 530 нм (2), 550 ÷ 560 нм (3)

Известны аналогичные примеры. В изоструктурном кристалле  $\text{PbF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  для кубического центра оно происходит с уровня  $^4T_1(G)$  (кривая 3 на рис. 4), а для других центров – с уровня  $^4T_2(G)$  [15]. С этих же уровней происходит люминесценция в виллемите, ангидрите и других минералах [7]. Было установлено, что время жизни люминесценции при 77 К в полосе 500 нм для образца  $\text{CaF}_2 : 1\% \text{Mn}^{2+}$  равно  $\tau = 60$  мс, то есть оно одного порядка с временем для  $\text{CaF}_2 : 3\% \text{Mn}^{2+}$  ( $\tau = 48$  мс), полученным при его лазерном возбуждении и миллисекундной задержке регистрации спектра [2], что также служит основанием считать излучение в этой области обусловленным магнитными дипольными переходами [18].

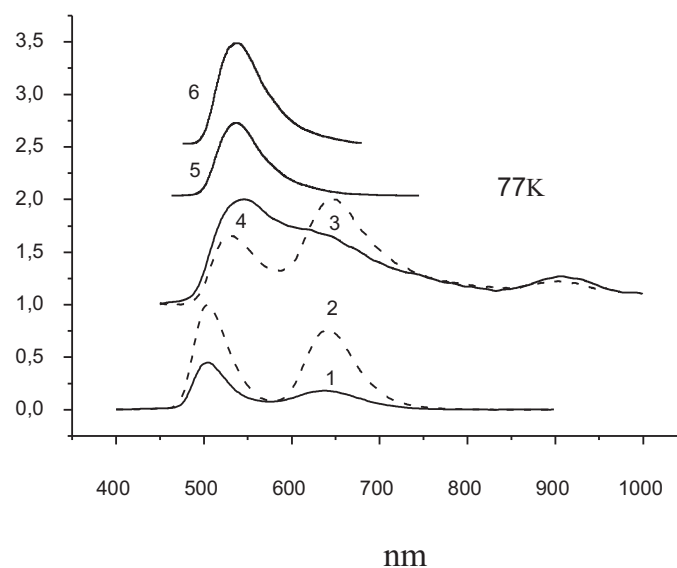


Рис. 8. Спектры люминесценции  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ : 1 –  $\text{CaF}_2 : 0.001\% \text{Mn}^{2+}$ , 2 –  $\text{CaF}_2 : 0.01\% \text{Mn}^{2+}$ , стробоскопическая регистрация; 3 –  $\text{CaF}_2 : 1\% \text{Mn}^{2+}$ , 4 –  $\text{CaF}_2 : 1\% \text{Mn}^{2+}$ , 5 –  $\text{CaF}_2 : 1\% \text{Mn}^{2+}$ , 6 –  $\text{CaF}_2 : 1\% \text{Mn}^{2+}$  – спектры стационарной люминесценции

Селективно возбуждаемая стационарная ФЛ  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  сдвинута в длинноволновую часть спектра относительно люминесценции, регистрируемой стробоскопически, и представлена широкой полосой с максимумом при 535 нм (область В на рис. 2), интенсивность которой уменьшается примерно в 2.5 раза при увеличении концентрации марганца с 0.01% до 1%, причем ее интенсивность на порядок больше интенсивности люминесценции, возбуждаемой белым светом и регистрируемой стробоскопически. Времена жизни стационарной ФЛ образца  $\text{CaF}_2 : 1\% \text{Mn}^{2+}$  в точках 500, 530 и 560 нм спектра составили 234, 266 и 291 мкс соответственно. Для  $\text{CaF}_2 : 0.01\% \text{Mn}^{2+}$  в тех же точках эти времена равны 59, 47 и 22 мкс соответственно. Сдвиг стационарной люминесценции в область длинных волн ранее был обнаружен в работе [2]. В ней подобное смещение максимума излучения образца  $\text{CaF}_2 : 3\% \text{Mn}^{2+}$ , а также то, что  $\tau = 500$  мкс при задержке в 10 нс регистрации спектра, объясняется существованием в системе  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  пар  $\text{Mn}^{2+}$ . Характеристики анализируемой ФЛ (времена жизни на три порядка короче и интенсивность более чем на порядок выше по сравнению с магнитными дипольными переходами) типичны для электрических дипольных переходов [18]. Можно полагать, что она действительно принадлежит обменно-связанным парам, к возбужденным уровням которых, в частности, относятся линии 398, 401 и 407 нм [8].

В ходе экспериментов обнаружилось, что в спектрах стационарной и стробоскопически возбуждаемой ФЛ образцов  $\text{CaF}_2 : 0.001\% \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{CaF}_2 : 0.01\% \text{Mn}^{2+}$  присутствуют, помимо вышеприведенных, полосы 641, 645 и 910 нм (рис. 8). Из сравнения спектров видно, что первые две полосы одного происхождения, а СВ полосы 641 нм практически идентичен СВ для  $\text{MnF}_2$  (кривые 1, 2 на рис. 4). При исследовании  $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  выяснилось, что в ряде этих кристаллов присутствуют микровключения тетрафторманганата  $\text{BaMnF}_4$ , полоса люминесценции и спектр возбуждения которого также близки соответствующим характеристикам  $\text{MnF}_2$  [19]. На этом основании полосы 641 ÷ 645 нм отнесены нами к микровключениям  $\text{CaMnF}_4$  в  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Полоса 910 нм принадлежит кубическому центру  $\text{Mn}^{2+}$ , поскольку ее положение является самым низкоэнергетическим среди



полос инфракрасной люминесценции в ряду  $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (817 нм),  $\text{PbF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (825 нм) [15], что согласуется с уменьшением расстояния Mn–F для кубических центров ряда по данным ЭПР [20] и связанным с ним увеличением силы кристаллического поля  $Dq$ . Время жизни  $\tau < 1$  мс в этой полосе сопоставимо со временем жизни полос люминесценции 817 нм для  $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (856 мкс) и 825 нм для  $\text{PbF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (1240 мкс) [15]. Необходимо отметить, что полоса 910 нм, в отличие от соответствующей полосы  $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ , в спектрах более концентрированных образцов  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  отсутствует.

### 3. Обсуждение

Расчет энергетической схемы уровней центров  $\text{Mn}^{2+}$  проводился на основе теории кристаллического поля (ТКП). Матрицы энергии были составлены ранее в работе [8]. Результаты приведены в табл. 1. Авторы работ [1, 5], анализируя оптическое поглощение и спектры возбуждения люминесценции  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ , приписали наблюдаемое излучение переходу  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ , получив при этом величину кристаллического поля  $Dq = 420 \div 425 \text{ см}^{-1}$ . В противоположность им, Багаи и Уорриер, рассматривая переходы с  $t_{2u}$ -орбитали лиганда на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбитали  $\text{Mn}^{2+}$ , нашли  $Dq = 810 \text{ см}^{-1}$  [6], данное значение на 4% меньше этой величины для центра  $\text{Mn}_1$  (табл. 1), преобладающего в  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  при  $C = 0.1\%$  Mn (рис. 2). Поскольку Багаи и Уорриер изучали поглощение образца, содержащего около 0.1% Mn, не при 77 К, а при комнатной температуре, такое расхождение в оценках естественно и спектр поглощения принадлежит центру  $\text{Mn}_1$ . Вследствие указанного расхождения можно заключить, что аномальные значения  $Dq = 420 \div 425 \text{ см}^{-1}$ , полученные в работах [1, 5], обусловлены двумя причинами: отнесением люминесценции к переходу  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ , а не к  ${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ , и игнорированием многоцентровости  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Отсутствие перехода  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$  в излучении центров мы рассматриваем как проявление эффекта Хэма [21].

Свойства изоморфной примеси в ионном кристалле определяются, в частности, истинным значением расстояния  $R$  между ней и лигандами, которое отличается от расстояния  $R_0$  идеальной решетки. Теоретически и экспериментально показано [22–24], что величина  $10Dq$  связана с  $R$  зависимостью

$$10Dq = K/R^n,$$

где  $K$  и  $n$  – константы, причем  $n$  гораздо больше единицы и необязательно равно пяти [25]. Величины кристаллического поля для трех одиночных центров (табл. 1) показывают, что ни один из них нельзя рассматривать как кубический, так как они меньше  $10Dq = 12080 \text{ см}^{-1}$  для кубического центра  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Уместно добавить, что они меньше и  $10Dq_{\text{куб}}$  для  $\text{PbF}_2:\text{Mn}^{2+}$ , определенного из прямых оптико-спектроскопических измерений [15]. Для определения  $10Dq$  использовались значения  $K = 2.113 \cdot 10^5$ ,  $n = 3, 5$  [8] и  $R = 2.265 \text{ Å}$ , последнее получено из константы изотропного суперсверхтонкого взаимодействия  $As$  [20]. Известно [26], что  $Dq_{\text{окт}} : Dq_{\text{куб}} : Dq_{\text{тетр}} = 1 : 8/9 : 4/9$ . Значения параметра  $Dq_{\text{Mn}_{1-3}}$ , находящиеся в ряду  $Dq_{\text{куб}} > Dq_{\text{Mn}_{1-3}} > Dq_{\text{тетр}}$ , дают возможность полагать, что симметрия анализируемых центров тригональная. Другие аргументы в пользу этого предположения приводятся ниже. При изучении поглощения и фотолюминесценции  $\text{MeF}_2:\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) установлено, что замещение катионов щелочноземельных фторидов ионами хрома приводит к шестикратному окружению изоморфной примеси с выталкиванием двух ионов фтора и образованием при этом координации, близкой к октаэдрической [27]. Расчеты в моделях жестких сфер, аналогичные проведенным в указанных работах, показывают подобную

возможность для иона  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$ , который как и  $\text{Sr}^{3+}$ , обладает ионным радиусом ( $R = 0.80 \text{ \AA}$ ), гораздо меньшим радиуса  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R = 1.10 \text{ \AA}$ ). Из расчетов следует, что замещение  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  также приводит к искажению куба ионов фтора вокруг примеси, вызванному уменьшением расстояния  $\text{Mn-F}$ , увеличением угла между связями  $\text{F-Mn-F}$  ( $\theta = 109.30^\circ$ ) и смещением ионов фтора, расположенных на оси третьего порядка, в противоположные направления от их равновесного положения на  $\Delta_F = 0.79 \text{ \AA}$ . В системе  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  уже при  $C \leq 0.001\%$  образуются обменно-связанные пары, кубический центр и центры, которые мы относим к тригональным. Рост концентрации изоморфной примеси  $C \geq 0.01\%$  ведет к опережающему росту концентрации пар  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ , отражающемся в относительном усилении интенсивности полосы  $535 \text{ нм}$  (рис. 8). Известно [28], что пары вызывают обменную стрикцию. В нашем случае модель обменно-связанной пары представляют ионы марганца, связанные осью второго порядка. Пара вызывает сжатие, деформирующее кристалл, тем самым усиливая неустойчивость кубического центра. Рост концентрации пар вызывает увеличение деформации, которая заставляет мигрировать аксиальный ион фтора из кубического окружения  $\text{Mn}^{2+}$  в соседнее междузлие, приводя к относительному увеличению концентрации одного ( $\text{Mn}_2$ ) и появлению нового тригонального центра ( $\text{Mn}_3$ ), а также к уменьшению концентрации кубического центра, вплоть до его исчезновения в оптических спектрах (рис. 8), но наблюдаемого ЭПР [9]. Описанный процесс для  $\text{BaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  в интервале концентраций  $0.1 \div 0.5\%$  заканчивается превращением тригонального центра со значением  $Dq = 983 \text{ см}^{-1}$ , различающимся на  $+7\%$  и  $-3\%$  от соответствующих величин для  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Mn}_3$   $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  (табл. 1), в октаэдрический [15].

Как видно из рис. 2, в спектрах  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  ( $C_{\text{Mn}} = 0.03 \div 10\%$ ) этот процесс сопровождают уменьшение относительной концентрации  $\text{Mn}_1$ , значительное увеличение содержания  $\text{Mn}_2$  и появление  $\text{Mn}_3$ . Отличие динамики поведения и перестройки примесных центров в крайних членах ряда флюорита объясняется двумя причинами. Во-первых, эмпирическое правило Гольдшмидта [29], согласно которому значения разностей ионных радиусов катионов матрицы и ионных радиусов замещающих их ионов, взятые относительно меньшего, не должны превышать  $15\%$ , сильно ограничивает изоморфную емкость  $\text{BaF}_2$  ( $R_{\text{Ba}^{2+}} - R_{\text{Mn}^{2+}}/R_{\text{Mn}^{2+}} = 0.69$ ), в то время как в случае  $\text{CaF}_2$  оно действует намного слабее ( $R_{\text{Ca}^{2+}} - R_{\text{Mn}^{2+}}/R_{\text{Mn}^{2+}} = 0.38$ ). Во-вторых, благодаря меньшему, по сравнению с  $\text{BaF}_2$ , межкатионному расстоянию ( $R_{\text{Ba-Ba}} = 4.38 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Ca-Ca}} = 3.85 \text{ \AA}$ ) и более высокой вероятности замещения  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ , в  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ , по данным ЭПР [9], образуется шесть магнитно-неэквивалентных пар  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ , по нашим – пять структурно неэквивалентных, а в  $\text{BaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  – только две [15]. В последнем случае стрикция этих пар, характеризуемых переходами  ${}^6A^6A \rightarrow {}^6A^4E$ , вызывает появление тригонального центра, превращающегося в октаэдрический при увеличении концентрации одной из пар, обусловленной повышением концентрации примеси. Перестройки спектров излучения  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$  (рис. 2) и возбуждения (рис. 6) демонстрируют, что усиление интенсивности центра  $\text{Mn}_2$  и появление  $\text{Mn}_3$  сопровождаются синхронным и более быстрым усилением интенсивности переходов пар той же природы (показаны стрелками вниз) относительно переходов  ${}^6A^6A \rightarrow {}^6A^4A$  других пар (показаны линиями). Однако даже при  $C_{\text{Mn}} = 10\%$  относительные интенсивности переходов  ${}^6A^6A \rightarrow {}^6A^4E$  трех пар остаются практически одинаковыми, что означает отсутствие преобладающего направления деформации в кристалле, и, следовательно, невозможность преобразования тригонального центра в октаэдрический.

Процессы замещения отражаются и на макроскопических характеристиках флюорита. Показано, что постоянная решетки флюорита уменьшается медленно и систематически с ростом концентрации марганца, а его стехиометрический состав

испытывает дефицит по фтору [30]. Таким образом, проведенное сопоставление оптико-спектроскопических свойств  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ , их корреляция с макроскопическими характеристиками [30] являются дополнительными аргументами в пользу отнесения центров  $\text{Mn}_{1-3}$  в  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  к тригональным.

В завершение обсуждения необходимо подчеркнуть, что расчеты, проведенные в схеме ТКП с привлечением определяемых поправок Триса–Рака  $\alpha$  и  $\beta$ , показали необходимость их применения, поскольку обеспечивают хорошее согласие расчета с экспериментом. Расчет спектра поглощения  $\text{CaF}_2:3\%\text{Mn}^{2+}$  [1] с использованием идентификации экспериментальных уровней  $\text{Mn}^{2+}$ , проведенный авторами указанной работы, дал, наряду с существенным расхождением вычисленных уровней с экспериментальными ( $250 \div 2000\text{ см}^{-1}$ ), следующие значения поправок Триса–Рака:  $\alpha = 23 \div 36\text{ см}^{-1}$ ,  $\beta = -89 \div -102\text{ см}^{-1}$ . Они гораздо меньше поправок для свободного иона  $\alpha_c = 65\text{ см}^{-1}$ ,  $\beta_c = -131\text{ см}^{-1}$  [31], в то время как для кристалла, согласно данным работ [31, 32] и нашим результатам, удовлетворяют соотношениям  $\alpha > \alpha_c$ ,  $\beta > \beta_c$ .

#### 4. Выводы

Люминесцентными методами обнаружена многоцентровость концентрационной серии  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Наряду с кубическим центром зарегистрированы обменно-связанные пары Mn–Mn и тригональные центры. Существование тригональных центров в системе  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  обусловлено меньшим ионным радиусом изоморфной примеси по сравнению с радиусом катиона решетки. Неустойчивость локального окружения иона  $\text{Mn}^{2+}$ , вызванная этим, снимается миграцией одного из восьми ионов фтора в решетку под воздействием стрикции, индуцируемой образованием обменно-связанных пар ионов  $\text{Mn}^{2+}\text{--Mn}^{2+}$ .

Автор выражает благодарность профессору М.В. Еремину за обсуждение работы и внимание к ней.

#### Summary

*V.D. Shcherbakov.* Luminescent Spectroscopy of  $\text{Mn}^{2+}$  Ions in  $\text{CaF}_2$ .

Excitation and emission spectra as well as the lifetimes of a concentration series of  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  crystals have been studied. The multiple centers of  $\text{Mn}^{2+}$  ions in  $\text{CaF}_2$  are discovered. The manganese ions are eightfold coordinated and form centres of trigonal symmetry and exchange-coupled pairs consisting of two ions coupled by  $C_2$  axis. The trigonal center is a vacancy of the fluorine at the immediate surrounding of  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ . The main causes of the existence of multiple centers at the homovalent substitution  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  are the deformation of local structure around the activator ion due to the large difference in ionic radius between  $\text{Mn}^{2+}$  (0.80 Å) and  $\text{Ca}^{2+}$  (1.10 Å) and the influence of the striction of exchange-coupled pairs. The importance of using the Trees–Racah and Seniority corrections in the scheme of crystal field theory calculations is demonstrated.

**Key words:** luminescence, fluorite,  $\text{Mn}^{2+}$  ions, crystal structure, defects.

#### Литература

1. *McKeever S.W., Jassemnejad B., Landreth J.F., Brown M.D.* Manganese absorption in  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 60, No 3. – P. 1124–1130.
2. *Chakrabarti K., Sharma J., Mathur V.K., Barkyomb J.H.* Optical properties of radiation defect centers involving single and paired  $\text{Mn}^{2+}$  centers in  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, No 23. – P. 16541–16548.

3. Danilkin M., Lust A., Ratas A., Seeman V., Kerikmäe M. Afterglow kinetics and storage mechanism in  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$  (TLD-400) // Radiat. Meas. – 2008. – V. 43, No 2–6. – P. 300–302.
4. Rhodes J.F., Abbundi R.J., Cooke D.W., Mathur V.K., Brown M.D. Temperature dependence of fluorescence spectra from x-ray-excited single-crystal  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}(x)$  ( $x=0.1, 1.0, 3.0$  at. %) // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31, No 3. – P. 5393–5398.
5. Alonso P.J., Alcalá R. Excitation spectra and fluorescent lifetime measurements of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CdF}_2$  // J. Lumin. – 1981. – V. 22, No 3. – P. 321–333.
6. Bagai R.K., Warriar A.V.R. Ultraviolet absorption spectrum of  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  // Phys. Status Solidi B. – 1976. – V. 73, No 2. – P. K123–K126.
7. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 296 с.
8. Щербаков В.Д., Абдулсабиров Р.Ю. Многоцентровость кристаллов группы флюорита, активированных ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . – Казань: Казан. гос. ун-т, 1990. – 20 с. – Деп. в ВИНТИ, № 253-B90.
9. Гарифуллина Р.Л., Степанов В.Г. Обменно-связанные пары ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  // Физ. тверд. тела. – 1973. – Т. 15. – С. 2169–2172.
10. Казаков Б.Н., Сафиуллин Г.М., Соловаров Н.К. Использование синхронного интегратора в фазовой флуориметрии // Приборы и техн. эксперим. – 1993. – № 3. – С. 156–161.
11. Lira A., Mendez A., Dagdug L., Murrieta H.S., Caldino U.G. Optical spectroscopy of  $\text{Mn}^{2+}$  ions in  $\text{CaF}_2$  // Phys. Status Solidi B. – 1999. – V. 212, No 1. – P. 199–205.
12. Diaz M., Lahoz F., Villacampa B., Cases R., Sobolev B., Alcalá R. Optical properties of  $\text{Mn}^{2+}$  ions in solid solutions of fluorite-type crystals // J. Lumin. – 1999. – V. 81, No 1. – P. 53–60.
13. Tanabe Y., Sugano S. On absorption spectra of complex ions // J. Phys. Soc. Japan. – 1954. – V. 9. – P. 753–766; P. 766–780.
14. Rodriguez F., Moreno M. Dependence of the optical spectrum of  $\text{MnF}_6^{4-}$  on the  $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^-$  distance // J. Chem. Phys. – 1985. – V. 84, No 2. – P. 692–697.
15. Щербаков В.Д., Столов А.Л., Абдулсабиров Р.Ю. Исследование оптических центров  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллах  $\text{PbF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  // Материалы междунар. науч. конф. «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». – Казань, 2005. – С. 261–263.
16. Ferguson J., Gudiel H.U., Krausz E.R. High resolution phosphorescence excitation spectroscopy of exchange coupled  $\text{Mn}^{2+}$  pairs in  $\text{KMgF}_3$  and  $\text{KZnF}_3$  // Mol. Phys. – 1974. – V. 28, No 4. – P. 893–904.
17. Альтшулер Н.С., Еремин М.В. Обменное и спин-орбитальное взаимодействие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллах  $\text{KZnF}_3$  и  $\text{KMgF}_3$  // Физ. тверд. тела. – 1979. – Т. 21, № 1. – С. 181–186.
18. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. – М.: ГИТТЛ, 1953. – 456 с..
19. Marco de Lucas M.C., Moreno M., Rodriguez F., Baranov P.G. Luminescence from  $\text{BaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  samples: substitutional  $\text{Mn}^{2+}$  ions are 'silent' // J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – V. 8, No 14. – P. 2457–2465.
20. Barriuso M.T., Moreno M. Investigation of the  $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^-$  distance for  $\text{Mn}^{2+}$  in fluoride lattices with hexahedral coordination // Chem. Phys. Lett. – 1984. – V. 112, No 2. – P. 165–168.
21. Ham F.S. The Jahn–Teller effect: a retrospective view // J. Lumin. – 2000. – V. 85, No 4. – P. 193–197.

22. *Luana V., Bermejo M., Florez M., Recio J.M., Pueyo L.* Effects of a quantum-mechanical lattice on the electronic structure and d-d spectrum of the  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  cluster in  $\text{Mn}^{2+} : \text{KZnF}_3$  // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 90, No 11. – P. 6409–6421.
23. *Moreno M., Barriuso M.T., Aramburu J.A.* The Huang–Rhys factor  $S(a_{1g})$  for transition-metal impurities: a microscopic insight // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – V. 4, No 47. – P. 9481–9488.
24. *Marco de Lucas M.C., Rodriguez F., Moreno M.* Photoluminescence of  $\text{RbCaF}_3 : \text{Mn}^{2+}$ : the influence of phase transitions // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – V. 5, No 9. – P. 1437–1446.
25. *Adachi H., Shokawa S., Tsukada M., Satoko C., Sugano S.* Discrete variational  $X_\alpha$  cluster calculations. 111. Application to transition metal complexes // J. Phys. Soc. Japan. – 1979. – V. 47. – P. 1528–1537.
26. *Марфунин А.С.* Введение в физику минералов. – М.: Недра, 1974. – 328 с.
27. *Payne S.A., Chase L.L., Krupke W.E.* Optical properties of  $\text{Cr}^{3+}$  in fluorite-structure hosts and in  $\text{MgF}_2$  // J. Chem. Phys. – 1987. – V. 86, No 5. – P. 3455–3461.
28. *Harris E.A.* EPR of  $\text{Mn}^{2+}$  pairs in  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1972. – V. 5, No 3. – P. 338–352.
29. *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. – М.: Моск. гос. ун-т, 1987. – 275 с.
30. *Curie D., Barthou C., Canny B.* Covalent bonding  $\text{Mn}^{2+}$  ions in octahedral and tetrahedral coordination // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61, No 8. – P. 3048–3062.
31. *Веремейчик Т.Ф., Гречушников Б.Н., Калинина И.Н.* Учет поправок межконфигурационного взаимодействия для примесных ионов с  $d^2$ ,  $d^3$ - конфигурациями // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. – С. 833–835.
32. *Danilkin M., Lust A., Kerikmae M., Seeman V., Mändar H., Must M.*  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$  extreme dosimeter: Effects of Mn concentration on thermoluminescence mechanisms and properties // Radiat. Meas. – 2006. – V. 41, No 6. – P.677–681.

Поступила в редакцию  
19.05.10

---

**Щербаков Виктор Дмитриевич** – инженер кафедры оптики и нанофотоники Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [vdsch@hotmail.ru](mailto:vdsch@hotmail.ru)